

## Generate Collection

## Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: JP 3202767 B2, EP 493011 A2, JP 05031362 A, JP 05096159 A, EP 493011 A3, US 5382610 A, JP 3017584 B2

L7: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 27, 2001

DERWENT-ACC-NO: 1992-219125  
DERWENT-WEEK: 200152  
COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water absorbent material obt'd. from anionic resin and cationic cpd. - useful for urine absorption, moisture retention in soil, etc.

INVENTOR: HARADA, N; OBARA, H ; SANO, Y ; SHIMOMURA, T ; WADA, K

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

CODE

JAPC

PRIORITY-DATA: 1991JP-0193279 (August 1, 1991), 1990JP-0404911 (December 21, 1990),  
1991JP-0193278 (August 1, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3202767 B2	August 27, 2001		009	C08J003/24
EP 493011 A2	July 1, 1992	E	026	A61L015/60
<u>JP 05031362 A</u>	February 9, 1993		009	B01J020/26
JP 05096159 A	April 20, 1993		013	B01J020/26
EP 493011 A3	February 3, 1993		000	A61L015/60
US 5382610 A	January 17, 1995		017	C08L001/00
JP 3017584 B2	March 13, 2000		013	B01J020/26

DESIGNATED-STATES: DE FR GB IT

CITED-DOCUMENTS: No-SR.Pub; EP 159371 ; FR 2080724 ; US 3758641

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3202767B2	August 1, 1991	1991JP-0193278	
JP 3202767B2		JP 5031362	Previous Publ.
EP 493011A2	December 20, 1991	1991EP-0311853	
JP 05031362A	August 1, 1991	1991JP-0193278	
JP 05096159A	December 20, 1991	1991JP-0339118	
EP 493011A3	December 20, 1991	1991EP-0311853	
US 5382610A	December 19, 1991	1991US-0810083	Cont of
US 5382610A	October 27, 1993	1993US-0144104	
JP 3017584B2	December 20, 1991	1991JP-0339118	
JP 3017584B2		JP 5096159	Previous Publ.

INT-CL (IPC): A61F 13/15; A61F 13/20; A61F 13/53; A61L 15/24; A61L 15/60; B01J 20/26;  
C08F 8/00; C08J 3/12; C08J 3/20; C08J 3/24; C08L 1/00; C08L 33/02; C08L 77/00; C08L  
101/00; C08L 101/14; C08L 101/16

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 4 011A  
BASIC-ABSTRACT:

Material comprises; (a) a water-absorbent resin particle having an acidic gp. on the surface; (b) a cellulose fibre; and (c) a cationic cpd. having an average mol. wt. of 2000 or more.

(a) is pref. an acrylate polymer, crosslinked by covalent bonds from an agent having 2 or more functional gps. to react with the acidic gp.. (b) is a wood pulp fibre. (c) contains a prim. or tert. amine gp., or their slts and is polyethyleneimine, polyamidoamine, polyetheramine, polyvinylamine, polyamidopolyamine-epihalohydrin resin, or polyallylamine.

USE/ADVANTAGE - Water absorbent material is physiclaly and chemically stable, easily produced, and has good water absorbing and water retaining properties. Compsn. is not decomposed by urine. Fields of use comprise disposable diapers, sanitary napkins, urinary incontinence pads, or pads for medical service, replacement of sphagnum in agriculture and gardening, soil improvement, including moisture retention, or prolongation of agrochemical effects, wall coverings with prevention of condensation, cement curing, release control material, for maintaining chiell (e.g. to maintain food freshness), sludge solidification, drip absorption, or as a disposable body warme  
ABSTRACTED-PUB-NO:

US 5382610A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Water-absorbent matter comprises a mat= or web of cellulose fibres contg. water-absorbent resin particles and has density 0.01-0.50 g. per cc.

Cellulose fibres are treated with a cationic cpd. of mol. wt. 2000 or more. Resin particles are contained in the mat or web, and comprise a crosslinked polymer having an acidic gp. in its surface contained among the fibres.

ADVANTAGE - Falling off or shifting of the resin particles from the mat or web in the presence of water is decreased by the cationic cpd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1 Dwg.0/1

TITLE-TERMS: WATER ABSORB MATERIAL OBTAIN ANION RESIN CATION COMPOUND USEFUL URINE ABSORB MOIST RETAIN SOIL

DERWENT-CLASS: A96 A97 C04 C07 D13 D15 D22 F07 P32 P34

CPI-CODES: A09-A; A11-C04D; A12-W12; C04-C02A1; C04-C03B; C12-P10; D04-B10; D09-C06; F05-A07;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 \*01\*

Fragmentation Code

M423 M431 M782 M903 P127 Q261 Q324 R041 R043 R044  
R047 V400 V404 V714

Chemical Indexing M1 \*02\*

Fragmentation Code

H7 H714 H721 H723 J0 J011 J013 J1 J171 J2  
J273 M212 M262 M281 M283 M313 M320 M321 M333 M343  
M383 M391 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M782 M903  
M904 P127 Q110 Q261 Q324 R041 R043 R044 R047 V743  
Specific Compounds  
00446M 00446Q 05388M 05388Q

Chemical Indexing M1 \*03\*

Fragmentation Code

H1 H100 H101 H102 H183 M280 M312 M323 M332 M342  
M383 M393 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M782 M903  
M904 P127 Q261 Q324 R041 R043 R044 R047 V743  
Specific Compounds  
14108M

Chemical Indexing M1 \*04\*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-31362

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/26		D 8516-4G		
C 0 8 F 8/00	M H Z	8016-4 J		
C 0 8 J 3/12	C E Y Z	9268-4F		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-193278

(22)出願日 平成3年(1991)8月1日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 原田 信幸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 和田 克之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 尾原 久宣

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水剤の製造方法

(57)【要約】

【目的】 セルロース繊維と複合したときに移動や脱落が起こりにくく、このため、吸水性能に相乗効果が期待されるような吸水剤を容易に得る。

【構成】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成する2個以上の官能基を有する架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部で架橋させ、その後、粒子を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成する、重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子化合物と混合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成しうる2個以上の官能基を有する架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部で架橋させ、その後、粒子を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成しうる、重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子化合物と混合する吸水剤の製造方法。

【請求項2】 架橋剤として、エポキシ基、アルデヒド基および水酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する化合物を用いる請求項1記載の吸水剤の製造方法。

【請求項3】 架橋剤として、ポリグリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒドおよびポリオールより選ばれる少なくとも1種を用いる請求項2記載の吸水剤の製造方法。

【請求項4】 カチオン性高分子化合物が、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項1から3までのいずれかに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項5】 カチオン性高分子化合物が、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、およびポリアリルアミンより選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の吸水剤の製造方法。

【請求項6】 架橋剤で処理された粒子を水の存在下でカチオン性高分子化合物と混合して粒子表面に残存しているカルボキシル基と反応させる請求項1から5までのいずれかに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項7】 カルボキシル基と反応させた後、乾燥を行う請求項6記載の吸水剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、新規な吸水剤の製造方法に関する。詳しくは、この発明は、吸水剤単独で優れた吸水特性を有し、しかも、セルロース繊維と複合化した場合には極めて優れた吸水効果を発揮する吸水剤を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自重の数十倍から数百倍の水を吸収する吸水性樹脂が開発され、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野をはじめとして農園芸用分野、鮮度保持等の食品分野、結露防止や保冷材等の産業分野等、吸水や保水を必要とする用途に種々の吸水性樹脂が使用されてきている。吸水性樹脂としては、アクリル酸塩架橋重合体やデンブナーアクリル酸塩グラフト重合体の架橋物等が既知である。

【0003】一般的に吸水性樹脂は粉末状であるためにそれ単独で使用されることは少なく、粉砕パルプや紙等のような親水性のセルロース繊維と複合されて使用され

ている。短時間の間に大量の水を吸収させるような用途では、吸水性樹脂単独では短時間のうちに吸収しきれず水がひろがってしまうのを防ぐため、このような複合化は特に必要である。セルロース繊維は、粉末状の吸水性樹脂を保持したり、吸水性樹脂が周囲の水を吸収するのに時間がかかるのでそれまでの間に吸水性樹脂粒子の周囲に水を保持したり、あるいは、毛細管現象により分布している吸水性樹脂粒子にまんべんなく水を行き渡らせたりする働きがある。

【0004】これまで、吸水性樹脂自体の吸水速度および加圧下吸水量の向上方法については数多くの提案がなされてきた。たとえば、特公昭63-19215号公報ではカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に多価アミン化合物を混合し、必要により熱処理を行って表面近傍の分子鎖を架橋させるという方法が開示されている。特公平1-17411号公報ではカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコールと、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物とを、吸水性樹脂粉末100重量部に対して多価アルコール0.001~10重量部および化合物0.01~8重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を架橋させるという方法が開示されている。特開昭57-44627号公報ではアクリル酸アルカリ塩を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂を水と親水性有機溶剤との混合溶媒中に分散させ、カルボキシレート基と反応しうる2個以上の官能基を有する架橋剤（たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル）を加えて架橋させる方法が開示されている。特開昭60-163956号公報ではカルボキシレートを有する単量体単位を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂および不活性な無機質粉末（含水二酸化ケイ素粉末など）の存在下に、架橋剤（ジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩、ハロエポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、イソシアネート系化合物など）および水を吸収させた後、攪拌下に加熱して架橋反応と水の留去を行う方法が開示されている。特開昭60-36516号公報では50重量%以下に含水量を調整したカルボキシル基を有する高吸水性樹脂に反応性官能基を有する親水性モノマー〔（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの含窒素ビニルモノマー；2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの含酸素ビニルモノマー；ビニルスルホネートなどの含スルホン酸ビニルモノマー、アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニルモノマーなど〕を含浸させて重合する方法が開示されている。特開昭60-255814号公報ではカルボキシレートを有する単量体単位を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂および不活性な無機質粉末の攪拌下に、架橋剤（ジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩およびハロエポキシ

系化合物)および水(吸水性樹脂の固形分に対し70~200重量%に相当する)を噴霧添加し、ついで加熱して架橋反応させ、そののち水の留去を行う方法が開示されている。特開平2-248404号公報では側鎖に-COOM基(Mは水素原子またはアルカリ金属原子)を有する水不溶性の高吸水性樹脂を、エピハロヒドリンと、アンモニアまたはアミン類との反応物により架橋する方法が開示されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら公知の技術により改質された吸水性樹脂は、なるほど吸水性樹脂自体の吸水特性はある程度向上するものの、前述したような実使用にあたってセルロース繊維と複合した場合には、その吸水特性が十分とは言えなかった。この欠点は、たとえば、紙おむつの吸水体の一部に吸水性樹脂を使用した場合、着用者の動きのために尿吸収後に膨潤した吸水性樹脂の移動や脱落が起こり、そのために期待した程には吸水性能がでないといった現状例により知られている。このような吸水性樹脂の移動や脱落という現象は、吸水性樹脂を種々の用途に使用する際に大きな障害となる。実使用にあたり、セルロース繊維等の複合する相手の素材との相乗効果を十分に引き出せるものが理想的な吸水性樹脂と言えるが、このようなものは未だ得られていないのが現状である。

【0006】この発明は、セルロース繊維と複合したときに移動や脱落が起こりにくく、このため、吸水性能に相乗効果が期待されるような吸水剤を容易に得ることができる製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この発明は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成しうる2個以上の官能基を有する架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部で架橋させ、その後、粒子を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成しうる、重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子化合物と混合する吸水剤の製造方法を提供する。

【0008】この発明において使用することのできる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、たとえば、アクリル酸塩架橋重合体、ビニルアルコール-アクリル酸塩架橋共重合体、澱粉-アクリル酸塩グラフト重合体の架橋体、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩架橋体等を挙げることができ、これらはこの発明に好ましく使用できる。吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については特に制限はないが、吸水性樹脂100g当たりカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。好適な吸水性樹脂粒子は、たとえば、特開昭57-34101号公報、特公昭58-35605号公報、特

公昭62-16135号公報、特公平2-14361号公報、特開昭62-144748号公報、特開昭62-54751号公報、特開昭63-21902号公報などにより開示されている。特に好ましいものは、吸水性能の観点より中和度50~95モル%のアクリル酸塩架橋重合体粒子であり、重合方法については特に限定するものではない。

【0009】この発明で用いる吸水性樹脂粒子の形状は、球状、リン片状、粉碎された無定形状、顆粒状等いずれでも良い。粒子の大きさは、通常、10~1000 $\mu$ mの範囲、好ましくは20~840 $\mu$ mの範囲である。10 $\mu$ m未満の粒子があると吸水体中の吸水性樹脂粒子が膨潤した際にいわゆるゲルブロックを引き起こすおそれがあり、1000 $\mu$ m超の粒子があると吸水体が使用時にゴツゴツする感触を与えるおそれがある。

【0010】この発明に使用される架橋剤としては、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応して共有結合を形成しうる2個以上の官能基を有する化合物であれば特に限定はなく、また、該2個以上の官能基は互いに同じである必要はない。このような官能基としては、たとえば、エポキシ基、アルデヒド基、水酸基などが挙げられる。架橋剤としては、たとえば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリオールを挙げることができ、それぞれ単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。架橋剤は好ましくは水溶性であり、水溶液、もしくは、水とエタノールのような親水性有機溶媒との混合溶媒に溶解された形で使用される。

【0011】架橋剤の使用量は、吸水性樹脂100重量部に対し、0.01~10重量部の範囲が適切である。架橋剤が0.01重量部未満だと架橋が不充分となるおそれがあり、10重量部を越えるとイオン結合可能なカルボキシル基の残量が不足するおそれがある。この発明に使用されるカチオン性高分子化合物としては、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応してイオン結合を形成しうる化合物であって、かつ、少なくとも2000の重量平均分子量を有するカチオン性高分子化合物であり、重量平均分子量5000以上のものが好ましく、重量平均分子量1万以上のものがより好ましい。この発明で用いる重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分析で単一の極大値(ピーク)を示すものに限定されず、複数個の極大値(ピーク)を示していても重量平均分子量が2000以上のものであればよい。重量平均分子量2000未満のカチオン性高分子化合物を用いた

り、カチオン性高分子化合物を用いず、アニオン性高分子化合物やノニオン性高分子化合物を用いると吸水剤としての改質が不充分で、また、セルロース繊維への固着が不充分であるという問題がある。

【0012】この発明では、カチオン性高分子化合物として、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく使用される。この場合、アミノ基の塩とは、アミノ基窒素が無機酸あるいは有機酸で中和されたものである。中和に使用可能な無機酸としては、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等を挙げることができ、有機酸としては、たとえば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸等を例示できる。

【0013】カチオン性高分子化合物の具体例としては、たとえば、ポリエチレンイミン、エピハロヒドリンにより水溶性である範囲に架橋された変性ポリエチレンイミン、ポリアミン、エチレンイミンのグラフトにより変性されたポリアミドアミン、プロトン化ポリアミドアミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、変性ポリビニルアミン、ポリアルキルアミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾリン、ポリビニルテトラヒドロピリジン、ポリジアルキルアミノアルキルビニルエーテル、ポリジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ポリアリルアミン、および、これらの塩などのカチオン性高分子電解質である。

【0014】カチオン性高分子化合物の使用量は、好ましくは吸水性樹脂粒子100重量部に対し、0.1~30重量部の範囲であり、より好ましくは0.3~20重量部の範囲であり、最も好ましくは0.5~10重量部の範囲である。カチオン性高分子化合物が0.1重量部未満だとセルロース繊維と複合化した時の相乗効果が不充分であるおそれがあり、30重量部を越えると得られた吸水剤の吸収倍率の低下を招くおそれがある。カチオン性高分子化合物は水溶性であり、粉末、水溶液、もしくは、水とエタノールのような親水性有機溶媒との混合溶媒に溶解された形で使用される。

【0015】この発明の吸水剤の製造方法は、たとえば、以下のやり方により行うことが可能である。すなわち、まず吸水性樹脂粒子表面を架橋剤で架橋する。この際、共有結合による架橋層は、粒子表面のカルボキシル基のすべてと結合してはならず、一部のカルボキシル基はイオン結合のために残されている必要がある。従って、この共有結合による架橋層形成工程においては、架橋剤を含有する水性液は、吸水性樹脂粒子表面をすべて被覆しない量(たとえば、架橋剤の吸水性樹脂に対する重量比が上述の範囲内となるような量)で使用され、混合されることが重要である。吸水性樹脂粒子と架橋剤の混合物は、たとえば、10~250℃の範囲内の温度で1~120分間加熱処理され、吸水性樹脂粒子表面に

共有結合による架橋層が形成される。引き続き、粒子をカチオン性高分子化合物と混合する。この混合に際しては、必ずしも加熱を必要とせず、吸水性樹脂をカチオン性高分子化合物を含む水性液またはカチオン性高分子化合物粉末と混合する。これにより、目的とする吸水剤が得られる。カチオン性高分子化合物を含む水性液を用いた場合には、混合により吸水性樹脂粒子表面にイオン結合層が形成される。カチオン性高分子化合物粉末を用いた場合には、混合時または混合後に水を加えることにより吸水性樹脂粒子表面にイオン結合層が形成される。水性液など水を用いて混合した場合には、混合後、必要に応じて加熱などにより乾燥させてもよい。

【0016】この発明では、架橋剤を用いた処理とカチオン性高分子化合物を用いた処理との順序が重要である。イオン結合層を設けた後に共有結合架橋層を設けようとしたり、両層を同時に設けようとしたりしたのではこの発明の効果は得られない。また、イオン結合層のみを設けて共有結合架橋層を設けなかったり、共有結合架橋層のみを設けてイオン結合層を設けなかったりすると、同様にこの発明の効果は得られない。

【0017】この発明において、架橋剤を含有する水性液、および、カチオン性高分子化合物を含有する水性液と吸水性樹脂粒子との混合は、それぞれ、種々の形態(たとえば、架橋剤およびカチオン性高分子化合物の各水溶液に粒子を浸漬したり、各水溶液の液滴を粒子と混合したり、各水溶液を噴霧してミスト状にして粒子と混合したりすることなど)で行われる。この混合には、たとえば、高速攪拌混合機、気流混合機、転動式混合機、混練機等の装置を利用できる。混合に際し、セルロース粉末等の有機粉末や微粒子シリカ等の無機粉末を共存させておくことも可能である。更に、得られた吸水剤は必要により乾燥しても良い。

【0018】上記方法により得られた吸水剤は、セルロース繊維と組み合わせることにより、たとえば、衛生材料の吸収層として好適な吸水体とすることができる。セルロース繊維としては、たとえば、木材からのメカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、溶解パルプ等の木材パルプ繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維等を例示できる。好ましいセルロース繊維は木材パルプ繊維である。これらセルロース繊維はナイロン、ポリエステル等の合成繊維を一部含有していてもよい。

【0019】上記方法により得られた吸水剤とセルロース繊維から吸水体を得るには、たとえば、セルロース繊維からなる紙やマットに吸水剤を散布し、必要によりこれらで挟持する方法、セルロース繊維と吸水剤を均一にブレンドする方法、など吸水体を得るための公知の手段を適宜選択できる。好ましくは、吸水剤とセルロース繊維を乾式混合した後、圧縮する方法である。この方法により、セルロース繊維からの吸水剤の脱落を著しく抑え

ることが可能である。圧縮は加熱下に行うことが好ましく、その温度範囲は、たとえば50～200℃である。

【0020】この発明の製造方法により得られた吸水剤は、水を吸収して膨潤した後もセルロース繊維等の複合する相手の素材からの脱落が少なく、しかも吸水特性に優れているため種々の用途の吸水保水剤として使用できる。この吸水保水剤としては下記のことを挙げることができる。

(1) 吸収物品用吸水保水剤

紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド 10 等。

【0021】(2) 農園芸用保水剤

水苔代替、土壌改質改良剤、保水剤、農薬効力持続剤 等。

(3) 建築用保水剤

内装壁材用結露防止剤、セメント添加剤等。

(4) その他

リリースコントロール剤、保冷剤、使い捨てカイロ、汚 泥凝固剤、食品用鮮度保持剤等。

【0022】

【作用】カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成しう 2 個以上の官能基を有する架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部に架橋することにより、吸水性樹脂粒子がママコを形成しにくくなり、吸水性樹脂自体の吸水性能が向上する。しかも、架橋剤での処理の後に、粒子表面を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成しう 30 かるカチオン性高分子化合物と混合する。カチオン性高分子化合物は水の存在下で粒子表面を残存しているカルボキシル基と反応し、また、吸水性樹脂粒子を水の存在 30 下（液体の水に限らず、大気などの気相中の水（いわゆる湿気）でも可能である）でセルロース繊維など複合の相手の素材とくっつきやすくするのである。これにより、吸水した時でも吸水性樹脂がセルロース繊維など複合の相手の素材中を移動したり、素材から脱落したりしにくくなる。このような効果は、上記の順に処理することによってのみ可能である。

【0023】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。 40 以下では、単なる「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」をそれぞれ意味する。

—吸水性樹脂粒子の合成例—

アクリル酸ナトリウム74、95モル%、アクリル酸25モル%およびトリメチロールプロパントリアクリレート0、05モル%からなるアクリル酸塩系単量体の37%水溶液4000部を過硫酸アンモニウム2、0部およびL-アスコルビン酸0、08部を用いて窒素雰囲気中30～80℃で重合を行い、ゲル状含水架橋重合体を得た。得られた含水ゲル状架橋重合体を150℃の熱風乾 50

燥機で乾燥後、ハンマーミルで粉碎し、20メッシュ（タイラーの標準ふるい。以下同様）金網でふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水性樹脂粒子（a）と言う。

【0024】—実施例1—

吸水性樹脂粒子（a）100部に対し、グリセリン0、5部、水2部およびエチルアルコール2部を添加混合した後、210℃で10分間加熱処理して表面近傍が2次架橋された吸水性重合体Aを得た。さらに、得られた吸水性重合体A100部に対して、ポリミンSK（重量平均分子量約10万の変性ポリエチレンイミン、BASF社製、20%水溶液）を20部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水剤（1）と言う。

【0025】—実施例2—

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エポミンP-1000（重量平均分子量約7万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製）の30%水溶液を5部添加混合して吸水剤（2）を得た。得られた吸水剤（2）は粉末状であった。

【0026】—実施例3—

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エポミンP-1000（重量平均分子量約7万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製）の30%水溶液を1、7部添加混合して吸水剤（3）を得た。吸水剤（3）は粉末状であった。

【0027】—実施例4—

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エポミンSP-200（重量平均分子量約1万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製）の30%水溶液を10部添加混合し、120℃で20分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水剤（4）と言う。

【0028】—実施例5—

吸水性樹脂粒子（a）100部に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテル（長瀬化成株式会社製：デナコールEX-810）の10%水溶液8部を添加混合した後、120℃で30分間加熱処理して表面近傍が2次架橋された吸水性重合体Bを得た。吸水性重合体Bの性状は、粉末であった。さらに、得られた吸水性重合体B100部に対して、ジメチルアミノエチルアクリレート-アクリルアミド-アクリル酸の共重合体粉末（ジメチルアミノエチルアクリレート/アクリルアミド/アクリル酸=30/60/10のモル比、重量平均分子量約100万、100メッシュ通過物）3部を添加混合して吸水剤（5）を得た。

【0029】—実施例6—

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、ポリアリルアミン塩酸塩（重量平均分子量約6万、日東

紡績株式会社製の商品名PAA-HCL-10L)の40%水溶液を7.5部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水剤(6)と言う。

#### 【0030】-実施例7-

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、ポリエチレンイミンポリエチレングリコールブロック共重合体(エチレンイミン/エチレングリコール=50/50のモル比、重量平均分子量約8万)の40%水溶液を12.5部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水剤(7)と言う。

#### 【0031】-実施例8-

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エポミンP-1000(重量平均分子量約7万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製)の30%水溶液を20部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを吸水剤(8)と言う。

#### 【0032】-比較例1-

吸水性樹脂粒子(a)を比較吸水剤(1)とした。

#### -比較例2-

実施例1で得られた吸水性重合体Aを20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを比較吸水剤(2)と言う。

#### 【0033】-比較例3-

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エチレンジアミンの30%水溶液を10部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを比較吸水剤(3)と言う。

#### 【0034】-比較例4-

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、エポミンSP-012(重量平均分子量約1,200のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製)の30%水溶液を10部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥した後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを比較吸水剤(4)と言う。

#### 【0035】-比較例5-

実施例1で得られた吸水性重合体A100部に対して、

N-100粉末(重量平均分子量約1700万のノニオン性アクリルアミド系ポリマー、三井サイアナミッド株式会社製、100メッシュ通過物)を3部添加混合し、比較吸水剤(5)を得た。

#### 【0036】-比較例6-

吸水性樹脂粒子(a)100部に対し、エポミンP-1000(重量平均分子量約7万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製)の30%水溶液を33.4部添加混合し、120℃で20分間加熱乾燥後、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを比較吸水剤(6)と言う。

#### 【0037】-比較例7-

吸水性樹脂粒子(a)100部に対し、エポミンP-1000(重量平均分子量約7万のポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製)の30%水溶液を10部添加混合し、120℃で10分間加熱乾燥後、グリセリン0.5部、水2部およびエチルアルコール2部を添加混合した後、210℃で加熱処理し、20メッシュのふるいでふるい分けして20メッシュ通過物を得た。これを比較吸水剤(7)と言う。

#### 【0038】-実施例9~16および比較例8~14-

実施例1~8で得られた吸水剤(1)~(8)および比較例1~7で得られた比較吸水剤(1)~(7)の吸水特性を以下の方法で比較した。結果を表1に示した。

(吸水倍率) 吸水剤約0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、大過剰の生理食塩水(0.9%食塩水)に浸漬して30分間放置した。これにより袋内の吸水剤が膨潤ゲルとなった。この膨潤ゲルの入ったティーバッグ式袋を水切りした後、重量測定した。ティーバッグ式袋のみの吸収重量をブランクとして、吸水後の重量からブランク重量を差し引いた値を吸水剤の重量で除した値をもって吸水倍率[g/g]とした。

【0039】(吸引量) 吸水剤1gを人工尿(組成:尿素1.9%、食塩0.8%、塩化カルシウム0.1%、硫酸マグネシウム0.1%を含有する水溶液)20mlに浸した16枚のトイレットペーパー(55mm×75mm)上加え、10分間吸液させた後、膨潤ゲルを採取し、その重量をもって吸引量[g/g]とした。

#### 【0040】

#### 【表1】



	吸 水 剤				吸 水 剤		
	番 号	吸水倍率 [g/g]	吸引量 [g/g]		番 号	吸水倍率 [g/g]	吸引量 [g/g]
実施例1	吸水剤(1)	42	14.5	比較例1	比較吸水剤(1)	44	12.9
実施例2	吸水剤(2)	45	14.6	比較例2	比較吸水剤(2)	45	16.0
実施例3	吸水剤(3)	44	15.2	比較例3	比較吸水剤(3)	40	15.1
実施例4	吸水剤(4)	42	14.7	比較例4	比較吸水剤(4)	41	15.0
実施例5	吸水剤(5)	44	17.2	比較例5	比較吸水剤(5)	44	15.6
実施例6	吸水剤(6)	40	16.0	比較例6	比較吸水剤(6)	43	13.6
実施例7	吸水剤(7)	45	14.4	比較例7	比較吸水剤(7)	44	13.4
実施例8	吸水剤(8)	42	16.3				

【0041】表1にみるように、実施例で得られた吸水剤は、吸水倍率が高く、吸引量も高かった。吸引量は、吸水速度の指標であり、これが高いということは、吸水速度が速いということを意味する。比較例で得られた吸水剤のうち、比較例2～5のものは実施例のものと同等の吸水倍率と吸引量を示している。しかし、比較例1では吸水性樹脂粒子(a)そのままのため吸引量が低く、比較例6では架橋剤による架橋を行っていないので吸引量が低く、比較例7ではカチオン性高分子化合物で処理した後に架橋剤で架橋しようとしたため、架橋があまり行われておらず、吸引量が低かった。

#### 【0042】—実施例17—

実施例1で得た吸水剤(1)100部および粉碎パルプ100部をミキサー中で乾式混合し、ついでバッチ型空気抄造装置を用いてワイヤースクリーン上に空気抄造して、寸法10cm×20cmのウェブとした。得られたウェブの上下面を坪量0.0013g/cm<sup>2</sup>のティッシュペーパーで挟持し、その後、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で1分間プレスして、坪量約0.05g/cm<sup>2</sup>の吸水体(1)を得た。

#### 【0043】—実施例18～24および比較例15～18—

実施例2～8で得られた吸水剤(2)～(8)、および、吸水倍率と吸引量が実施例と同等であった比較例2～5で得られた比較吸水剤(2)～(5)を用い、実施例17と同様にして吸水体(2)～(8)および比較吸水体(1)～(4)を得た。なお、実施例では、吸水体と吸水剤とは同じ番号となるように用い、比較例では、\*

\*比較吸水体の番号は比較吸水剤の番号の低い順に付した。

#### 【0044】—実施例25～32および比較例19～22—

実施例17～24で得られた吸水体(1)～(8)および比較例15～18で得られた比較吸水体(1)～(4)を以下の方法で評価して、吸水体の吸収特性を評価した。結果を表2に示した。

(加圧下吸収量)図1に示すように、天秤1上に載置された外気吸入パイプ2を備え、かつ、0.9%濃度の生理食塩水3を収容した容器4およびこの容器4の生理食塩水収容部に導管5により連通する逆ロート6よりなり、この逆ロート6の頂部の中央に直径10mmの液供給孔を備えた板(開孔板)7を固定してなる装置を用いて、この開孔板7上に吸水体8を載置し、その上にもり9を載置し、30分後の30g/cm<sup>2</sup>荷重下における吸水体の吸収量(加圧下吸収量)を測定した。なお、吸水体はあらかじめ直径9cmの円形に切り取ったものを使用した。

【0045】(吸水剤の脱落率)100ccのビーカー中で100ccの生理食塩水を攪拌しながら(45mmの攪拌子を用い、100rpmで攪拌)、2cm×4cmに裁断した吸水体を投入した。攪拌10分後、吸水体を取り出し、生理食塩水中に脱落した吸水剤の重量を測定して下式(1)により吸水剤の脱落率を求めた。

#### 【0046】

【数1】

$$\text{脱落率 (\%)} = \frac{\text{脱落した吸水剤量 (g)}}{\text{元の吸水体中の吸水剤量 (g)}} \times 100$$

	吸水剤の番号	吸 水 体				吸水剤の番号	吸 水 体		
		番 号	加圧下吸水 量 (g/g)	吸水剤の 脱落率 (%)			番 号	加圧下吸水 量 (g/g)	吸水剤の 脱落率 (%)
実施例 17	吸水剤 (1)	吸水体 (1)	15. 1	1	実施例 23	吸水剤 (7)	吸水体 (7)	15. 1	19
実施例 18	吸水剤 (2)	吸水体 (2)	16. 0	5	実施例 24	吸水剤 (8)	吸水体 (8)	15. 2	1
実施例 19	吸水剤 (3)	吸水体 (3)	15. 8	10	比較例 15	比較吸水 剤 (1)	比較吸水 体 (1)	16. 1	92
実施例 20	吸水剤 (4)	吸水体 (4)	15. 5	26	比較例 16	比較吸水 剤 (2)	比較吸水 体 (2)	15. 0	93
実施例 21	吸水剤 (5)	吸水体 (5)	16. 2	30	比較例 17	比較吸水 剤 (3)	比較吸水 体 (3)	15. 0	82
実施例 22	吸水剤 (6)	吸水体 (6)	15. 4	2	比較例 18	比較吸水 剤 (4)	比較吸水 体 (4)	15. 0	100

【0048】表2より明らかなように、この発明の製造方法により得られた吸水剤を用いた吸水体は、加圧下吸収量に優れ、かつ、吸水剤の脱落率が著しく改善されている。比較吸水体(1)は、架橋剤による表面架橋のみを行った吸水剤を用いたので、脱落率が高かった。比較吸水体(2)は、カチオン性高分子化合物の代わりにエチレンジアミンを用いた吸水剤を用いたので、脱落率が高かった。比較吸水体(3)は、カチオン性高分子化合物の代わりに重量平均分子量2000未満の低分子量ポリエチレンイミンを用いた吸水剤を用いたので、脱落率が高かった。比較吸水体(4)は、カチオン性高分子化合物の代わりにノニオン性高分子化合物を用いた吸水剤を用いたので、脱落率が高かった。

【0049】

【発明の効果】この発明の製造方法によれば、単独で優

れた吸水特性を発現する吸水剤が得られる。しかも、この吸水剤は、たとえばセルロース繊維と複合化して吸水体とした場合には、吸水して膨潤しても脱落したり移動したりしないといった優れた効果を合わせ持つものである。この吸水体は、液吸収後も吸水剤の移動や脱落が少ないために、従来ありがちであった吸水体のヨレ等を著しく改善できるものである。したがって、この発明で得られた吸水剤は、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッドなどのような吸水物品に特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】吸水体の加圧下吸収量の測定装置の概略図である。

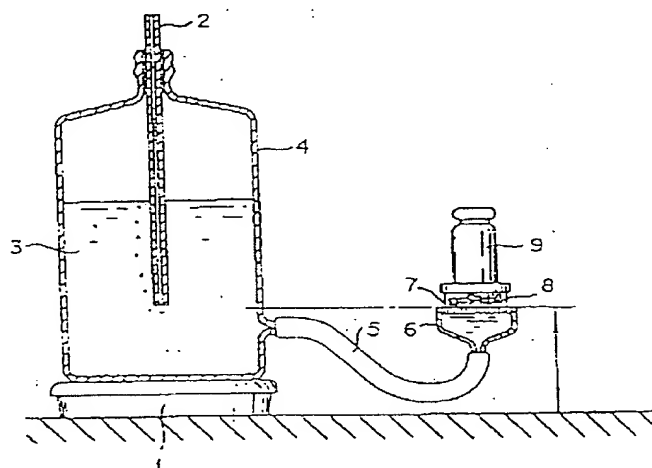
【符号の説明】

- 1 天秤
- 2 外気吸入パイプ

- 3 生理食塩水  
4 容器  
5 導管  
6 逆ロート

- 7 開孔板  
8 吸水体  
9 おもり

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 下村 忠生

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒中央研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成10年(1998)10月20日

【公開番号】特開平5—31362

【公開日】平成5年(1993)2月9日

【年通号数】公開特許公報5—314

【出願番号】特願平3—193278

【国際特許分類第6版】

B01J 20/26

C08F 8/00 MHZ

C08J 3/12 CEY

【F I】

B01J 20/26 D

C08F 8/00 MHZ

C08J 3/12 CEY Z

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月29日

【補正内容】

【手続補正1】

【0047】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

	吸水剤 の番号	吸 水 体				吸水剤の 番号	吸 水 体		
		番 号	加圧下吸水 量 (g/g)	吸水剤の 脱落率 (%)			番 号	加圧下吸水 量 (g/g)	吸水剤の 脱落率 (%)
実施例 17	吸水剤 (1)	吸水体 (1)	15.1	1	実施例 23	吸水剤 (7)	吸水体 (7)	15.1	19
実施例 18	吸水剤 (2)	吸水体 (2)	16.0	5	実施例 24	吸水剤 (8)	吸水体 (8)	15.2	1
実施例 19	吸水剤 (3)	吸水体 (3)	15.8	10	比較例 15	比較吸水 剤(2)	比較吸水 体(1)	16.1	92
実施例 20	吸水剤 (4)	吸水体 (4)	15.5	26	比較例 16	比較吸水 剤(3)	比較吸水 体(2)	15.0	93
実施例 21	吸水剤 (5)	吸水体 (5)	16.2	30	比較例 17	比較吸水 剤(4)	比較吸水 体(3)	15.0	82
実施例 22	吸水剤 (6)	吸水体 (6)	15.4	2	比較例 18	比較吸水 剤(5)	比較吸水 体(4)	15.0	100

【手続補正書】

【提出日】平成9年4月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成しうる2個以上の官能基を有する架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部で架橋させ、その後、粒子を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成しうる、重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子化合物と混合する吸水剤の製造方法。

【請求項2】 架橋剤として、エポキシ基、アルデヒド基および水酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する化合物を用いる請求項1記載の吸水剤の製造方法。

【請求項3】 カチオン性高分子化合物が、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項1または2記載の吸水剤の製造方法。

【請求項4】 カチオン性高分子化合物が、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミン、ポリエーテルアミン、ポ

リビニルアミン、およびポリアリルアミンより選ばれる少なくとも1種である請求項3記載の吸水剤の製造方法。

【請求項5】 架橋剤で処理された粒子を水の存在下でカチオン性高分子化合物と混合して粒子表面に残存しているカルボキシル基と反応させる請求項1から4までのいずれかに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項6】 カルボキシル基と反応させた後、乾燥を行う請求項5記載の吸水剤の製造方法。